

ESPELEOTEMAS DE CUARZO Y SILICATOS DE HIERRO Y ALUMINIO, EN UNA CUEVA HIDROLÓGICAMENTE ACTIVA EN ARENISCA DE LA FORMACIÓN JAIZKIBEL (GIPUZKOA, PAÍS VASCO): DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA CAVIDAD Y CARACTERIZACIÓN QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA RAMAN Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Speleothems of quartz, aluminum and iron silicates in a hydrologically active cave in sandstone of the Jaizkibel Formation (Gipuzkoa, Basque Country): General description of the cave and chemical characterization of speleothems by Raman spectroscopy and x-ray diffraction (DRX).



Carlos GALAN¹ & Carolina VERA MARTIN^{1,2}

¹ Sociedad de Ciencias Aranzadi, Laboratorio de Bioespeleología, San Sebastián - Spain, E-mail: ccgalham@yahoo.es

² Inasmet-Tecnalia, Departamento de Biomateriales y Nanotecnología, San Sebastián - Spain, E-mail: carolina.vera@inasmet.es

Mayo 2010.

ESPELEOTEMAS DE CUARZO Y SILICATOS DE HIERRO Y ALUMINIO, EN UNA CUEVA HIDROLÓGICAMENTE ACTIVA EN ARENISCA DE LA FORMACIÓN JAIZKIBEL (GIPUZKOA, PAÍS VASCO): DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA CAVIDAD Y CARACTERIZACIÓN QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA RAMAN Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Speleothems of quartz, aluminum and iron silicates in a hydrologically active cave in sandstone of the Jaizkibel Formation (Gipuzkoa, Basque Country): General description of the cave and chemical characterization of speleothems by Raman spectroscopy and x-ray diffraction (DRX).

Carlos GALAN¹ & Carolina VERA MARTIN^{1,2}

¹ Sociedad de Ciencias Aranzadi. Laboratorio de Bioespeleología. Alto de Zorroaga. E-20014 San Sebastián - Spain. E-mail: cegalham@yahoo.es

² Inasmet-Tecnalia. Departamento de Biomateriales y Nanotecnología. Paseo Mikeletegi 2, Parque Tecnológico. E-20009 San Sebastián - Spain. E-mail: carolina.vera@inasmet.es

Mayo 2010.

RESUMEN

Se describe una cueva hidrológicamente activa formada en arenisca carbonática de la Formación Jaizkibel (de edad Eoceno). La galería del río subterráneo presenta extensos recubrimientos, de espesores milimétricos, de espeleotemas de color blanco. Se tomaron muestras y la composición química fue analizada por espectroscopía Raman y difracción de rayos X (DRX). Los espeleotemas están formados mayoritariamente por óxido de silicio en forma de cuarzo, silicatos de aluminio, silicatos de hierro, y, en forma minoritaria podrían contener también sulfato de calcio en forma de yeso.

Los resultados muestran que la disolución de la roca, además de afectar al cemento carbonático, involucra la disolución parcial de los granos de cuarzo y de otros minerales minoritarios, los cuales contienen aluminio, hierro y otros elementos. La disolución de la arenisca resulta así un proceso multicomponente en su química y mineralogía, lo que puede explicar la formación de patrones de precipitación por mecanismos de disipación de energía propios de sistemas complejos.

Palabras clave: Espeleología física, pseudokarst, cuevas, arenisca, espeleotemas, geología, mineralogía, espectroscopía Raman.

ABSTRACT

A hydrologically active cave in carbonatic sandstone of the Jaizkibel Formation (of Eocene age) is described. The subterranean river gallery presents extensive coatings of millimetre thickness with white coloured speleothems. We took samples and analyzed their chemical composition by Raman spectroscopy and x-ray diffraction (DRX). The speleothems are mainly formed by silica oxide in the shape of quartz, aluminum silicates, iron silicates, and, scarcely calcic sulphate might be content in the shape of gypsum. The results reveal that the dissolution of the rock, apart from affecting the carbonatic cement, it involves as well the partial dissolution of quartz grains and other scarce minerals containing aluminum, iron and other elements. The dissolution of sandstone is a multicomponent process in its chemistry and mineralogy, which may explain the formation of precipitation patterns by means of energy dissipation mechanisms typical of complex systems.

Key words: Physical Speleology, pseudokarst, caves, sandstone, speleothems, geology, mineralogy, Raman spectroscopy.

INTRODUCCION

El pseudokarst de Jaizkibel posee gran número de grutas y cuevas, de moderadas dimensiones. Muchas de ellas albergan notables geoformas, como delicadas estructuras en panal de abejas, boxworks, formas cordadas, anillos de Liesegang, bandas de Moebius, etc., descritas en anteriores trabajos (Galán et al, 2007, 2008, 2009a; Galán, 2010; Galán & Nieto, 2010). La mayoría de estas cuevas no poseen espeleotemas y son de atmósfera relativamente seca. El avance del proceso de arenización (Urbani, 1986, 1996) sobre las superficies de roca de sus paredes y bóvedas probablemente dificulta o impide la formación de espeleotemas, tan frecuentes en el karst clásico. Pero algunas cavidades en la arenisca de Jaizkibel se apartan de esta condición general, son hidrológicamente activas, de atmósfera húmeda, y poseen singulares espeleotemas.

La cavidad que seleccionamos como objeto de estudio es una de las de mayor desarrollo hasta ahora encontradas en la arenisca de Jaizkibel, posee una gran diversidad de espeleotemas inusuales y se asemeja a una cueva típica del karst clásico, tratándose de una cueva-sumidero que se desarrolla a expensas de los planos de estratificación. Catalogada con la sigla JK-07 (Jaizkibel 07), informalmente ha sido denominada Green Cave o Cueva Verde, y posee 85 m de desarrollo y - 8 m de desnivel.

Su estudio reviste interés porque los minerales secundarios que forman los espeleotemas proceden de la disolución por las aguas de infiltración, y posterior precipitación, de componentes minerales presentes en la roca-caja. El sistema involucra soluciones complejas que contienen carbonatos, sílice, oxi-hidróxidos de hierro y aluminio, y otros elementos (sulfatos, silicatos, etc.) en pequeñas cantidades.

A diferencia del karst en caliza, en que habitualmente sólo tratamos con soluciones de carbonatos, o del karst en cuarcita, que envuelve soluciones silíceas, en la arenisca de Jaizkibel (de cemento carbonático) el sistema es multicomponente en su química y mineralogía, y su reactividad química es propia de sistemas complejos. Por consiguiente, su estudio aporta indicios para entender el comportamiento hidrogeológico del sistema, la pseudokarstificación y la génesis de cavidades y geoformas. Particularmente, la comprensión de los procesos geoquímicos que tienen lugar en el interior del acuífero, puede permitir elucidar cómo procede la formación de patrones en celdas poligonales, alveolos, y bandas de coloración, tan frecuentes entre las geoformas del pseudokarst de Jaizkibel, pero que son desconocidas para el karst clásico en caliza y para el karst en cuarcita.



Figura 1. Contexto general. La cavidad se ubica en una depresión cercana al mar (flechas en imágenes 1 y 2). El relieve asciende hacia el sur, entallado por varios cañones, con simas (imagen 3) y geoformas en sus paredes (imagen 4). El fondo de uno de los cañones lleva agua todo el año, presenta cascadas en su recorrido (imagen 5) y su caudal se suma poco antes de alcanzar la cueva.



Figura 2. La cavidad se abre lateralmente entre un caos de grandes bloques, en el fondo de una dolina, donde cae agua de una pequeña cascada (imagen 1). La zona de entrada es muy húmeda, con helechos, musgos y algas que se extienden hacia una sala en penumbra (2), en la cual emerge agua entre los bloques (3). Del pórtico de acceso parte también una galería inferior (4), que reúne los caudales dispersos para formar un pequeño río subterráneo (5), cuyas bóvedas y paredes se presentan tapizadas de recubrimientos de espeleotemas blancos.

MATERIAL Y METODOS

La cavidad fue explorada y topografiada en 2005, y visitada en diversas ocasiones para tomar datos faunísticos y fotografías; los muestreos para estudio de espeleotemas del presente trabajo fueron efectuados el 14 de marzo de 2010 por: Carlos Galán, Marian Nieto y José Mari Beobide (Laboratorio de Bioespeleología, Sociedad de Ciencias Aranzadi).

Con el fin de determinar la composición de las diferentes muestras se utilizaron técnicas espectroscópicas como Difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman. Previo al análisis se eliminó la humedad de las muestras mediante un desecador a temperatura ambiente durante 3 semanas aproximadamente.

Las muestras fueron analizadas en el Centro de Caracterización Superficial del Departamento de Biomateriales y Nanotecnología de Inasmet-Tecnalia, en San Sebastián (País Vasco). En los análisis se contó con la colaboración de José Carlos García Alonso (Dpto. Tecnológico - Tecnologías de Fundición No Férrea) y Adrián Intxaurrendieta Aizpurua (Dpto. Tecnológico - Caracterización de Materiales y sus Procesos), de Inasmet-Tecnalia, institución a la que agradecemos su continuado apoyo e invaluable ayuda. Un amplio comentario comprensivo sobre la técnica Raman puede consultarse en: Galán et al (2009b).

El presente trabajo incluye datos generales sobre la cavidad y su contexto (Jaizkibel 07 - Green Cave), y sobre las muestras de espeleotemas blancas de la Galería del Río (Muestras 1 a 3 - Río). Espeleotemas de la misma cavidad, de otras características y coloraciones (Muestras 4 a 7), están siendo estudiadas separadamente y los resultados serán presentados en un trabajo próximo.

RESULTADOS

LA CAVIDAD Y SU CONTEXTO GEOLOGICO

La cavidad está situada en el fondo de una depresión topográfica o dolina, localizada a su vez en la terminación inferior de un vallecito en el cual convergen varios pequeños cañones que drenan hacia la depresión (Figura 1). Toda el área de estudio es parte de un bloque de arenisca de estructura tabular, con ligero buzamiento hacia el mar (20° N), situado en la parte central del monte Jaizkibel, entre dos valles más importantes. Se trata en consecuencia no de una delgada cresta o de un pequeño escarpe, sino de un bloque tabular, sobreelevado sobre los valles adyacentes, entallado por cañoncitos y valles menores, y limitado por un abrupto frente de acantilados (de 40 m de desnivel) que caen directamente al mar (Figura 7).

La hidrografía del área, de algo más de 1 km², presenta así un relieve entallado por una red de drenaje temporal. El curso del vallecito principal presenta circulación hídrica permanente, de escaso caudal en sequía pero de varios l/sg en periodos lluviosos. Este caudal se sume poco antes de alcanzar la dolina y reaparece entre bloques en el pórtico de entrada de la cueva, donde se une a otros pequeños aportes para constituir el río subterráneo que recorre la cueva (Figuras 1 y 2). En el área existen otras cuevas, simas y cañones, con diversas geoformas (Figura 1 y portada).

La boca de la cueva está situada a una altitud de 60 m snm y a 200 m de distancia de la costa. Las aguas del río subterráneo que desaparecen en el colapso terminal emergen poco después en el borde del acantilado y se precipitan en cascada al mar.

La cavidad se abre lateralmente, parcialmente oculta entre un caos de grandes bloques, en el fondo de la dolina de acceso, donde cae agua de una pequeña cascada. La zona de entrada es muy húmeda, con helechos, musgos y algas que se extienden hacia una sala en penumbra, muy amplia pero de techo bajo (altura: 2 m). Como toda la zona de entrada es muy verde, informalmente denominamos a la cavidad Green Cave (JK-07). La cueva es así el sumidero del pequeño río exterior y de los goteos de la boca, y recibe además el aporte de otro pequeño lateral (Galería superior). Las aguas han aprovechado el buzamiento para formar la cavidad a expensas de un plano de estratificación. Del pórtico de acceso parte también una galería descendente, que reúne los caudales dispersos para formar un pequeño río subterráneo (Galería del Río), en oscuridad total. La sección de esta galería es triangular, de 3-4 m de ancho x 1,5 m de altura, con el piso ocupado por las aguas y sedimentos arenosos, mientras que sus bóvedas y paredes, de arenisca de color ocre, se presentan tapizadas de recubrimientos de espeleotemas blancas. Tras un pequeño derrumbe la galería se torna más exigua y termina en obstrucción por otro colapso de bloques (Ver plano de la cavidad en Figura 3). El desarrollo total es de 85 m y su desnivel de - 8 m.

ESPELEOTEMAS

Desde la misma sala de entrada, parcialmente en penumbra, son visibles pequeñas estalactitas cristalinas, pero sobre todo, recubrimientos de espeleotemas blancas y negras, que contrastan con el color ocre de la roca-caja. Además de algunas geoformas, en el techo de esta sala también se aprecian zonas con vermiculaciones arcillosas (Figura 4). En las paredes internas de la sala y en la galería superior se encuentra la mayor proliferación de espeleotemas negras y blancas, de diferentes características (distintos films o películas de recubrimiento, estalactitas de consistencia blanda, otras sólidas y cristalinas, y flujos de soluciones coloidales).

En la galería del río, en cambio, son ampliamente predominantes, delgados films o películas de recubrimiento de color blanco y espesores milimétricos (Figuras 5 y 6). Sobre las bóvedas y paredes estas espeleotemas blancas parecen formarse a partir del agua de percolación. Pero films similares se presentan sobre una pátina de arcilla que recubre bloques y suelos. En este caso es más factible que las espeleotemas se formen a partir de aerosoles sólidos autóctonos. La atmósfera de esta galería presenta humedad de saturación. Las muestras tomadas en 3 puntos de esta galería (Figura 6) son analizadas en la presenta nota.

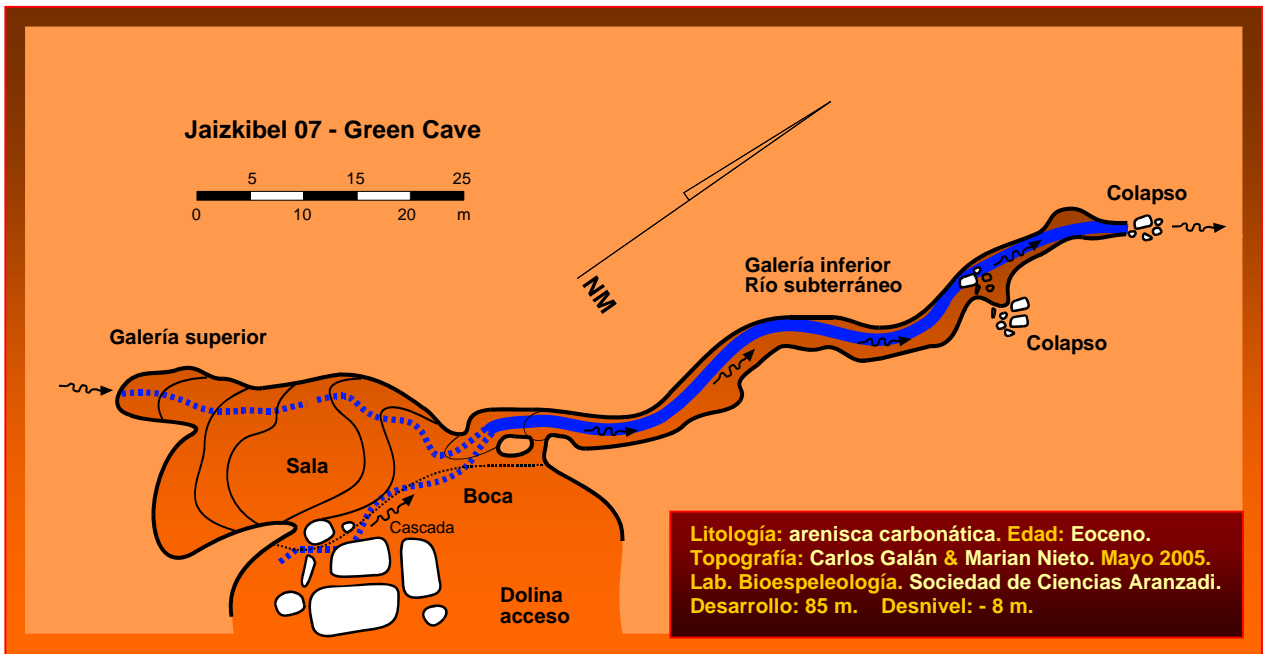


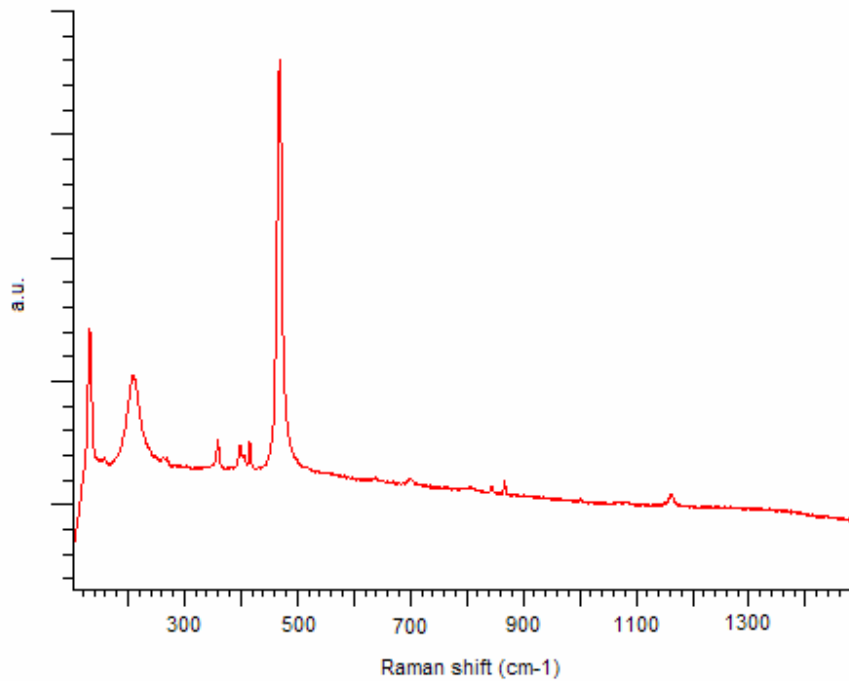
Figura 3. Plano simplificado de la cavidad, en planta.



Figura 4 . Zona de entrada. Grandes bloques en el caótico fondo de la dolina de acceso y microestalactitas en el techo del borde externo (imagen 1). En la zona de penumbra de la sala de entrada se aprecian espeleotemas blancas, negras (imágenes 2-3), y vermiculaciones arcillosas de tonos ocre, en el techo (imagen 2, franja ocre en la parte central superior, flechas rojas).

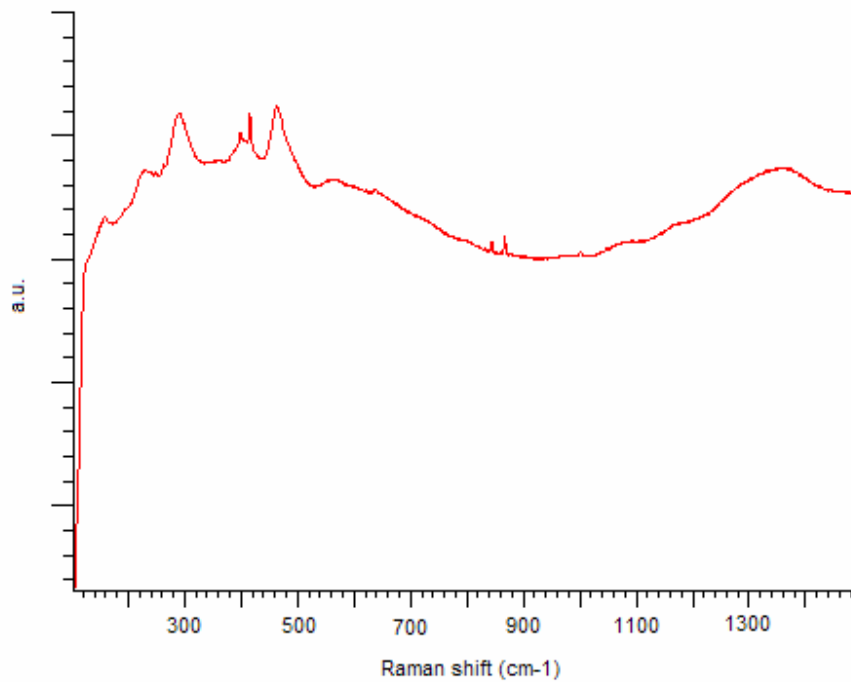
RESULTADOS ANALITICOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN Y DIFRACCION DE RAYOS X

MUESTRA 1 RIO. Eflorescencias blancas, sobre bóvedas y paredes, fondo de la Galería del río.



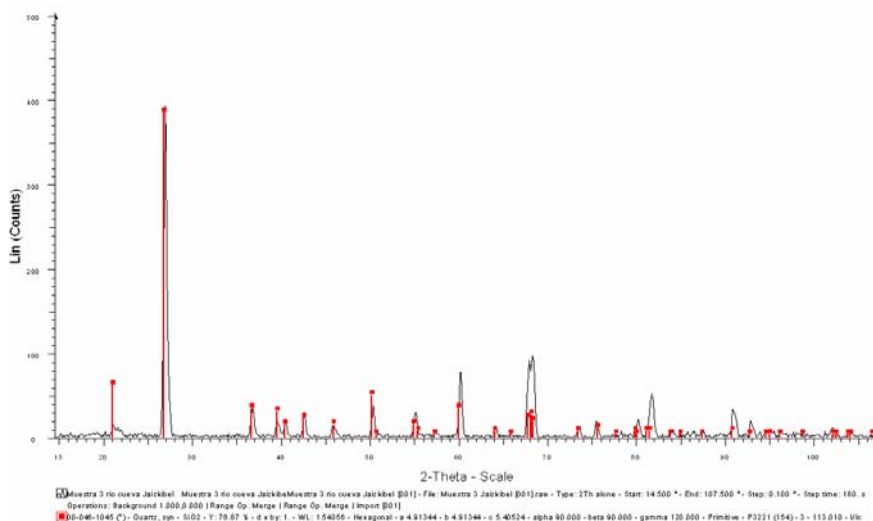
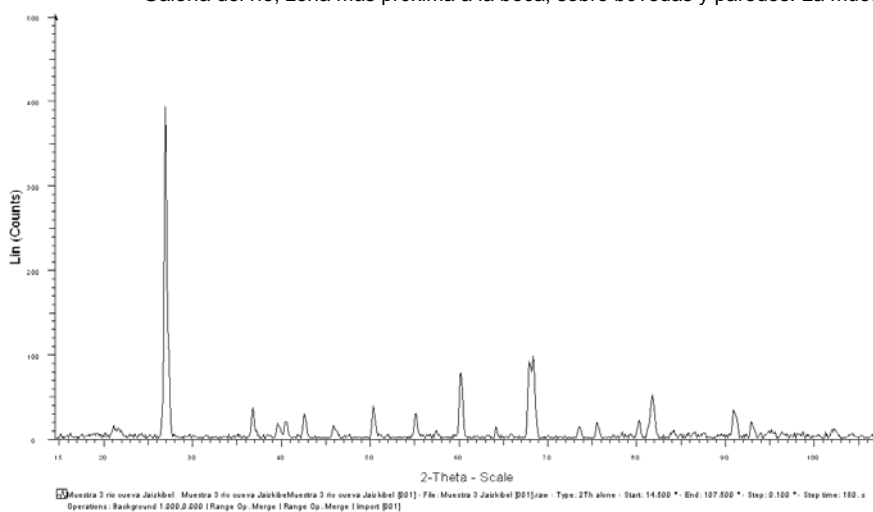
Los resultados indican que la muestra está compuesta por cuarzo mayoritariamente. Los picos característicos del cuarzo se encuentran a 465 cm⁻¹ y 220 cm⁻¹. Por otra parte se observa silicatos de aluminio (en torno a 330-440 cm⁻¹) y de hierro (en torno a 800-900 cm⁻¹). El pico a 1140 cm⁻¹ podría corresponder a sulfato de calcio en forma de yeso.

MUESTRA 2 RIO. Micropelícula blanca similar a Muestra 1, sobre paredes, parte media de la Galería del río.



Los picos característicos del cuarzo se encuentran a 465 cm⁻¹ y 220 cm⁻¹. Por otra parte se observa silicatos de aluminio (en torno a 330-440 cm⁻¹) y de hierro (en torno a 800-900 cm⁻¹).

MUESTRA 3 RIO. La muestra se presenta como una masa de material de aspecto arcilloso con tonalidades blancas y ocre. Galería del río, zona más próxima a la boca, sobre bóvedas y paredes. La muestra se analizó mediante DRX.



El análisis DRX indica que la muestra se compone mayoritariamente de óxido de silicio en forma de cuarzo (SiO₂, hexagonal).

INTERPRETACION DE CONJUNTO

En conjunto los análisis muestran que las espeleotemas blancas de la galería del río están compuestas mayoritariamente por cristalitas de cuarzo, silicatos de aluminio y de hierro, y probablemente también algo de yeso en muy pequeñas cantidades.

Los recubrimientos formados en la cueva por agua de percolación (en condiciones de presión y temperatura ambiente) no permiten la cristalización de cuarzo, por consiguiente estos cristalitas deben ser impurezas detríticas (granos muy pequeños de arena incluidos en la espeleotema). De igual modo los silicatos de Al y Fe detectados por Raman también pudieran corresponder a trazas de feldespato, mica y otros silicatos formadores de roca. El verdadero mineral del depósito químico formado en las condiciones ambientales (la verdadera espeleotema) podría corresponder a un material amorfo con Fe y Al, probablemente pigotita (que es un material orgánico) o alófano (allophane = silicato de aluminio hidratado) (Urbani, 2010: com.pers.), el cual estaría aglutinando trazas y fragmentos muy pequeños procedentes de la alteración de la arenisca.

La técnica Raman permite una determinación más afinada sobre la composición química de los elementos presentes en pequeñas cantidades en muestras heterogéneas (Galán & Vera Martín, 2009), pero la definición mineralógica y estructural de los silicatos es particularmente compleja (Galán et al, 2009b). En todo caso, las composiciones halladas resultan novedosas para espeleotemas en general y difieren de las halladas en cavidades del karst clásico (Hill & Forti, 1997).

La existencia de estos recubrimientos cristalinos sugiere que los granos de cuarzo de la arenisca y componentes minoritarios, como feldespatos y micas, son alterados y disueltos por las aguas de infiltración en el acuífero intergranular. Las soluciones sobresaturadas precipitan al alcanzar las paredes de la galería o forman aerosoles en la atmósfera de la cueva para luego precipitar. En todo caso es llamativo que, por el contrario, no se formen espeleotemas de calcita, siendo el carbonato de calcio el agente cementante principal de la roca-caja. En ello tal vez intervenga el pH de las soluciones y la mayor solubilidad de la calcita.

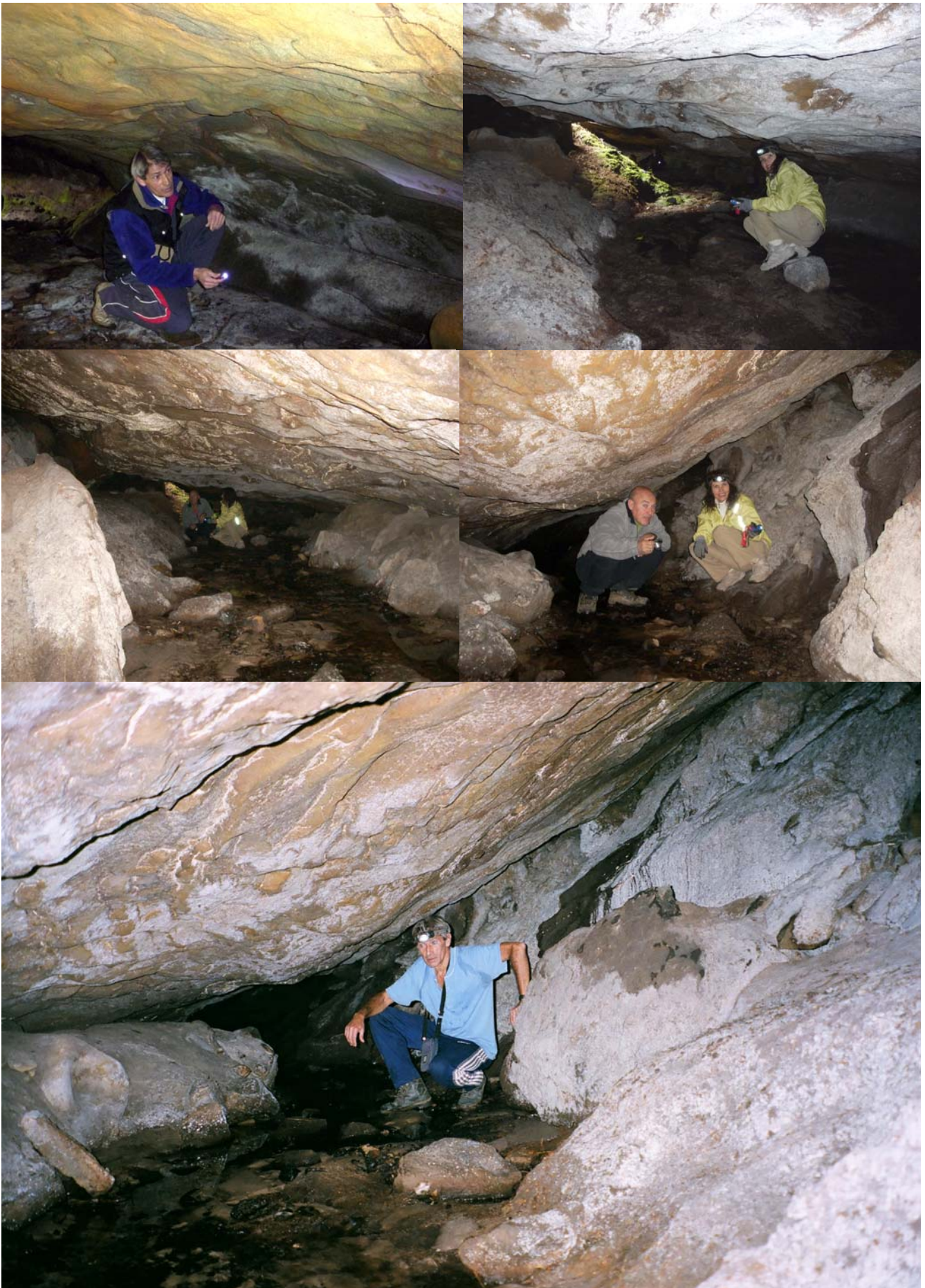


Figura 5. Galería inferior. A los pocos metros de penetrar en la galería del río, las paredes y bóvedas muestran recubrimientos de películas de espeleotemas blancas, de espesores milimétricos (imágenes superiores). Al progresar en profundidad los films de espeleotemas cubren prácticamente todas las superficies no bañadas por las aguas (imagen inferior).



Figura 6. Muestreo en la galería del río. El análisis de las películas de espeleotemas blancos determinó que están compuestas mayoritariamente por cristalitas de cuarzo y silicatos de aluminio y de hierro.

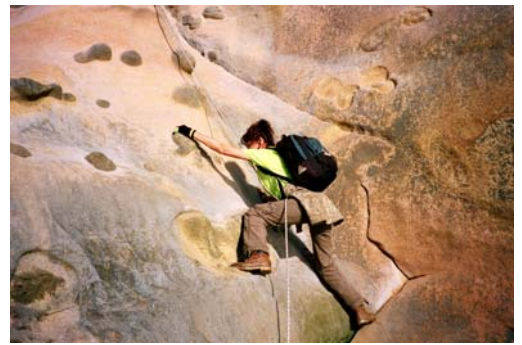


Figura 7. Diversos aspectos de la exploración de los acantilados frontales en el área de estudio. El bloque tabular de arenisca en que se sitúa la cavidad presenta un frente acantilado sobre el mar, vertical o incluso extraplomado (imagen superior izquierda), o bien con el estrato basal formando una laja en plano inclinado que sigue el buzamiento. Nótese la surgencia de láminas de agua entre los planos de estratificación.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Los minerales hallados en las espeleotemas blancas de la galería del río de la cueva Jaizkibel 07 constituyen el primer reporte de este tipo para cuevas del País Vasco y para cuevas en arenisca carbonática (Hill & Forti, 1997; Gunn, 2003). Las espeleotemas están formadas mayoritariamente por cuarzo, silicatos de aluminio, silicatos de hierro y probablemente pequeñas cantidades de yeso. Además de las impurezas incluidas, está faltando la identificación del mineral depositado en el ambiente actual (la parte que realmente constituye el depósito químico de estas espeleotemas). Tentativamente creemos que se trata de un material amorfo con Fe y Al. Ulterior investigación, mediante otras técnicas ultrafinas, podrían develar este complejo aspecto. De momento, adelantamos los resultados obtenidos por Raman y DRX, los cuales muestran una composición inusual y compleja de estas espeleotemas.

Diversas observaciones sobre su hábito o modo de ocurrencia en la cavidad sugieren que, además de precipitar a partir de las soluciones intergranulares que percolan a través de la roca-caja, probablemente también lo hagan a partir de aerosoles formados previamente en la atmósfera subterránea. Las imágenes presentadas en las figuras 5 y 6 son ilustrativas a este respecto.

Resulta también significativa la ausencia de depósitos de espeleotemas de calcita. No obstante, el calcio parece estar presente en forma de yeso, en pequeñas cantidades. El análisis de otras muestras de la cavidad (actualmente en progreso) probablemente aportará mayores datos comprensivos, incluyendo los correspondientes a otras espeleotemas de distinto aspecto y coloración.

Las espeleotemas blancas de este tipo no son raras en la cueva, sino que, por el contrario, cubren extensas superficies y casi la entera totalidad de la galería del río, que contiene los ambientes de más alta humedad relativa.

En nuestra opinión, la conclusión de mayor interés que es posible extraer de la presencia y composición de estas espeleotemas es que ellas prueban que la disolución de la arenisca (durante su karstificación) no sólo afecta al cemento carbonático (y causa la arenización de la roca), sino también parcialmente a los granos de cuarzo y otros componentes minoritarios.

Este aspecto es de importancia para entender la ocurrencia de procesos complejos. Esto es posible por constituirse soluciones multicomponentes, cuya reactividad química e hidrodinámica ocasiona la formación de patrones propios de sistemas disipativos abiertos, no-lineales, involucrados a su vez en la génesis de muy diversas geoformas (Galán, 2010; Galán & Nieto, 2010). En tales procesos la reactividad de las soluciones en el interior del acuífero produce fenómenos de difusión y convección, implicados en la creación de celdas hexagonales y precipitación rítmica en bandeados irregulares y concéntricos (Simoyi, 1999; Galán, 2010), como los que ocurren en boxworks y anillos de Liesegang, muy frecuentes en otras cavidades de Jaizkibel.

AGRADECIMIENTOS

A todos aquellos compañeros y colaboradores de la Sociedad de Ciencias Aranzadi que nos han acompañado en los trabajos de campo y exploraciones efectuadas en el pseudokarst de Jaizkibel, sus cavidades y geoformas, entre otros a: Marian Nieto, José M. Beobide, Michel Molia, Iñigo Herraiz, Aize García, Hugo Pérez Leunda, Olatz Zubizarreta, Daniel Arrieta. Agradecemos por su colaboración y ayuda en los análisis a: José Carlos García Alonso y Adrián Intxaurrendieta, de Inasmet-Tecnalia, y especialmente a esta última institución por su desinteresada cooperación para el desarrollo de estos trabajos, sin cuya ayuda no hubieran sido posibles. A Franco Urbani, Carlos Oyarzabal e Imanol Goikoetxea por su apoyo y acertadas recomendaciones y sugerencias.

BIBLIOGRAFIA

- Galán, C. 2010. Patrones y estructuras disipativas en cuevas y geoformas del pseudokarst de Jaizkibel. Página web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 28 pp.
- Galán, C. & M. Nieto. 2010. Bandas de Moebius, Boxworks y otras raras Geoformas en arenisca de la Formación Jaizkibel. Pag web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 30 pp.
- Galán, C. & C. Vera Martin. 2009. Análisis por espectroscopía Raman de una sección continua de Paramoudra (muestra 4a) en arenisca de la Formación Jaizkibel. Pag web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 12 pp.
- Galán, C.; J. Rivas & M. Nieto. 2007. Pseudokarst en arenisca del flysch costero Eoceno, Gipuzkoa. Pag web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 44 pp. + Pag web Cota0.com, Art. Cienc., 44 pp.
- Galán, C.; J. Rivas & M. Nieto. 2008. Geoformas cordadas en arenisca del flysch costero Eoceno, Gipuzkoa. Pag web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 28 pp.
- Galán, C.; J. Rivas & M. Nieto. 2009a. Formes pseudokarstiques dans le grès du flysch éocène côtier en Guipúzcoa (Pays basque espagnol). Karstologia, Assoc. Franc. Karstol. & Fed. Franc. Spéléol., 53: 27-40.
- Galán, C.; C. Vera Martin & M. Molia. 2009b. Análisis por espectroscopía Raman y XPS de muestras de Paramoudras en arenisca de la Formación Jaizkibel. Pag. Web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 11 pp.
- Gunn, J. (Ed.). 2003. Encyclopaedia of Caves and Karst Science. Publ. Fitzroy Dearborn, London & New York, 902 pp.
- Hill, C. & P. Forti. 1997. Cave minerals of the world. National Speleological Society, 2da. Ed., USA, 463 pp.
- Urbani, F. 1986. Notas sobre el origen de las cavidades en rocas cuarcíferas precámbricas del Grupo Roraima, Venezuela. Interciencia, 11(6): 298-300.
- Urbani, F. 1996. Venezuelan cave minerals: a review. Bol. Soc. Venezol. Espeleol., 30: 1-13.
- Simoyi, R. 1999. Pattern formation and symmetry-breaking bifurcations fuelled by dissipation of chemical energy: a possible model for morphogenesis? Pure Appl. Chem., 71 (6): 1007-1017.